

文章编号: 100226819(2001)0320111204

超临界 CO₂ 萃取大蒜精油及油树脂的研究

王欣¹, 李元瑞¹, 陈庆华², 刘书成¹

(1. 西北农林科技大学食品科学系, 杨凌 712100; 2. 上海市金山食品工业学校, 上海 201500)

摘要: 研究了大蒜精油及油树脂的超临界 CO₂ 提取工艺, 探讨了粒度, 萃取及分离的温度、压力和时间对各萃取率的影响, 建立了萃取温度、压力与各萃取率的数学模型。确定了超临界 CO₂ 同时提取大蒜精油及油树脂的优化工艺条件。

关键词: 超临界 CO₂; 萃取; 大蒜

中图分类号: S377 **文献标识码:** A

大蒜 (*Allium Sativum* L.), 又名胡蒜、葫等, 为百合科葱属植物。含有多种营养成分, 具有很高的医用价值。其主要活性成分存在于大蒜精油中的蒜素 (Allicin)、各种硫醚类化合物、柠檬醛、牛龙牛儿醇、芳樟醇、A-水芹烯、B-水芹烯等化合物。研究表明, 大蒜精油具有活血化瘀、清热解毒、杀菌抑菌、防癌抗癌等功效, 它也是大蒜的主要风味成分, 故在食品、医药、饲养、农业等领域用途很广。大蒜油树脂不仅含有大蒜精油, 还含有沸点较高的倍半萜及代表辛香味的树脂成分。无论从稳定性、耐贮性还是口感的柔和圆润, 或原料的充分利用上讲, 油树脂都比精油有更多的优越性。

传统的水蒸汽蒸馏或溶剂萃取都仅能提得大蒜精油, 且大都存在大蒜素含量低, 产率低, 色泽、风味差或溶剂残留等问题。而超临界流体萃取技术, 以热力学相平衡为理论基础, 利用组分的溶解度及挥发性差异实现分离提纯, 是一种新型的分离技术。在食品工业中, 常用的萃取剂是 CO₂, 该萃取剂临界值低、无毒、无污染、价廉易得。

目前国内外对超临界 CO₂ 提取大蒜有效成分已有了一定研究, 但未见有同时提取大蒜精油及油树脂的研究报道, 本文就超临界 CO₂ 萃取大蒜精油及油树脂进行了一些工艺试验, 以考察其工业开发的可行性。

1 材料与方法

1.1 材料

市售苍山蒜, CO₂ 气体 (纯度 99.0%)。

1.2 仪器

国产一萃二分式 1 L 超临界萃取装置。

1.3 研究方法

将大蒜去皮、清洗、粉碎至一定粒度后, 称取定量大蒜装入物料筒, 置于萃取釜中启动萃取装置, 按设定的萃取分离条件 (温度、压力、时间等) 进行试验, 提取物由分离器¹, 分离器²中收集, 静置、分离、计量。CO₂ 循环使用。

1.3.1 原料粒度

以单因素试验考察三种粒度 (压至组织松散, 为粒度 A, 破碎至粒度 B (6~7 mm), 粉碎至粒度 C (2~3 mm)) 对各萃取率的影响。

1.3.2 萃取温度、压力

在相同粒度、时间及分离条件下, 考察温度在 32~50 之间及压力在 10~30 MPa 之间变化时, 对萃取率的影响。

1.3.3 萃取时间

在相同粒度、萃取、分离条件下, 以单因素试验分别考察浸提时间和循环时间对萃取率的影响。

1.3.4 分离温度、压力

在相同粒度、萃取条件下, 以单因素试验分别考察分离压力、温度对萃取率的影响。

1.4 提取效率的表示

总提取率 (%) = 总提取物量 (g) ÷ 装料量 (g) × 100%

精油提取率 (%) = 可分离精油量 (g) ÷ 装料量 (g) × 100%

油树脂提取率 (%) = 油树脂量 (g) ÷ 装料量 (g) × 100%

收稿日期: 2000207205

王欣, 硕士, 杨凌 西北农林科技大学食品科学系 20 号信箱, 712100

2 结果与讨论

2.1 粒度对萃取效果的影响

由蒜素形成机理可知,大蒜组织破碎,蒜氨酸(A lliin)与蒜酶(A llinase)充分作用是蒜素产生的前提条件。且在萃取过程中,适度破碎,可增加溶质与溶剂的接触面积及萃取通道,从而提高萃取率。

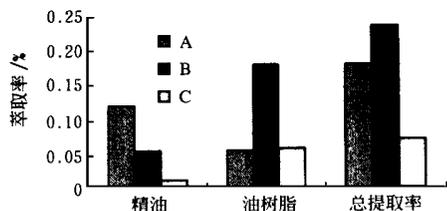


图 1 粒度对萃取率的影响

Fig 1 The effect of grind degree on extraction efficiencies

图 1 表明: A 粒度虽有利于分离精油,但大蒜组织破坏不充分,使油树脂萃取量不高,影响总得率; B 粒度时油树脂及总提取率都明显增加,而可分离精油量相对减少; C 粒度对各提取率都不利。且在试验过程中发现 C 粒度时,物料的堆积密度增大,通透性变差,导致萃取压力攀升过快,使萃取无法进行。综合考虑,以 B 粒度进行以下试验。

2.2 萃取温度、压力对萃取效率的影响

表 1 不同温度、压力下各产物的提取率

Table 1 The effect of different temperature and pressure on the extraction efficiencies

温度 θ	压力 θ/MPa	精油提取率 θ%	油树脂提取率 θ%	总提取率 θ%
32	15	0.014	0.198	0.212
35	12.5	0.006	0.048	0.053
35	25	0.056	0.180	0.236
45	24.3	0.045	0.170	0.216
45	30	0.049	0.244	0.293
50	10	0.022	0.180	0.202
50	20	0.036	0.329	0.365
50	29.5	0.041	0.338	0.379

注: 静态浸提时间 20 min, 循环时间 40 min, 恒温减压分离。

应用 SAS 数据处理软件对表 1 数据进行 RESEG(多项式回归)分析,可得关于不同提取率的数学模型:

$$\text{模型 1: } Y_1 = -0.1988 + 0.0039T + 0.0130P - 0.000001T^2 - 0.0002TP - 0.0001P^2 \quad R_1^2 = 0.9983$$

$$\text{模型 2: } Y_2 = 3.1070 - 0.1678T + 0.02583P +$$

$$0.0021T^2 - 0.0001TP - 0.0003P^2 \quad R_2^2 = 0.9424$$

$$\text{模型 3: } Y_3 = 2.8755 - 0.1630T + 0.0407P + 0.0021T^2 - 0.0003TP - 0.0004P^2 \quad R_3^2 = 0.9572$$

式中 Y_1 ——精油提取率; Y_2 ——油树脂提取率; Y_3 ——总提取率; T ——温度, ; P ——压力, MPa。

当自变数为 2, 自由度为 5, $A = 0.01$ 时, $R_{0.01}^2 = 0.8416$, R_1^2, R_2^2, R_3^2 均大于 $R_{0.01}^2$, 故 3 个模型均回归显著。各萃取率与 T, P 显著相关。

可以看出, 压力升高均有利于增加各提取率, 降低温度有利于增加油树脂及总提取率, 不利于精油提取, 但压力要受设备投资、安全及生产成本的限制, 萃取温度降低有利于保护热敏性成分, 但应保证一定的精油提取率。故应在确定萃取条件时, 根据萃取目标物具体选定。当温度在 35 之间, 压力在 25 MPa 时可获较高的总提取率, 且精油与油树脂的分离性好。

2.3 萃取时间对萃取效率的影响

静态浸提可改善 SC- CO₂ 与大蒜细胞膜磷脂及细胞质体的接触, 提高互溶效率, 亦有利于蒜酶与蒜氨酸的充分作用; 动态循环可不断补充新鲜 CO₂, 及时溶解, 携带溶质出釜, 提高传质速率。

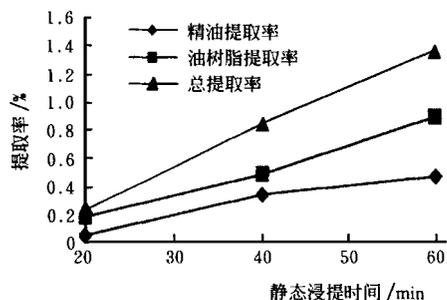


图 2 静态浸提时间与萃取率的关系

Fig 2 Effect of static soak time on extraction efficiencies

图 2 表明, 总提取率随浸提时间近乎线性增长, 精油在 40 min 之前增长迅速, 而后趋缓; 油树脂后段时间的增长速度高于前段浸提, 说明满足精油提取之后再增加浸提时间, 则浸提获得的主要是油树脂。在试验范围内, 浸提时间可为 60 min。

图 3 表明, 一定时间浸提之后, 循环萃取均可使各提取率有不同程度的增加。较高压力下的萃取率总体高于较低压力下的萃取率; 精油和总提取率都

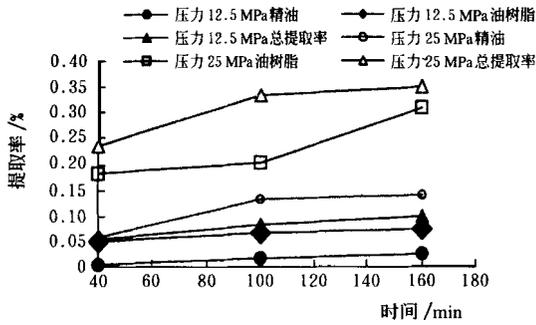


图 3 循环时间与萃取率的关系
Fig 3 Effect of circulating time on extraction efficiencies

在前段时间增加较快, 后段趋于平缓; 油树脂在压力较低时, 前段循环萃取物增加较快, 后期增加量减少, 工作压力升高, 则在前段增加缓慢, 后期增加较快, 故应根据已确定的萃取条件及萃取目标物, 选择适宜的循环时间。本研究中, 循环时间以 160 min 较优。

2.4 分离温度、压力对提取率的影响

本研究采用二级分离, 利用分离(É)去除大部分水溶性杂质, 在分离(°)中获得精油及油树脂, 精油与油树脂静置后可自然分离。

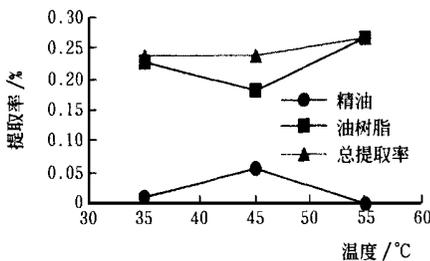


图 4 分离(É)温度对提取率的影响
Fig 4 Effect of separator (É) temperature on extraction efficiencies

图 4 表明: 总提取物在 45 ~ 55 之间增加较多, 45 时精油与油树脂分离度高, 在 45 以下升温时, 精油分离量增多, 油树脂量减少, 分离选择性增加; 45 以上继续升温, 油树脂量增加, 精油量减少, 分离选择性降低; 温度升至 55 时, 总提取物仅表现为油树脂。温度过高易使精油成分随 CO₂ 散失, 对热敏性成分亦不利, 故为了获得较好的分离选择性及保护大蒜素, 分离(É)温度选 45 为宜。

两级分离中, 产品的产率一般取决于第一分离器的压力, 但分离(É)压力调节是有一定范围的。图 5 表明, 当分离(É)压力为 12 MPa 时, 精油与油树脂几乎不能分离; 当降至 10~ 11 MPa 之间时, 总提

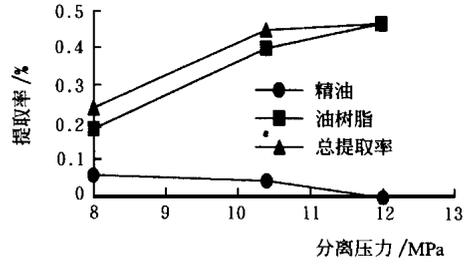


图 5 分离(É)压力对提取率的影响
Fig 5 Effect of separator (É) pressure on extraction efficiencies

取率略有降低, 而精油得率增加较多, 继续降低分离(É)压力, 虽可使精油得率稍有增加, 但总提取率及油树脂都迅速减少, 而在分离(É)中则混杂油树脂, 这是由于分离(É)压力过低, 失去了分级分离的优势, 故分离(É)压力以介于 10~ 11 MPa 之间为宜。

3 结 论

1) 超临界 CO₂ 同时萃取大蒜精油及油树脂的工艺是切实可行的。粒度, 萃取及分离的温度、压力, 浸提时间, 循环时间是影响总提取率、精油与油树脂分离选择性的主要因素。

2) 通过试验, 得出优化工艺条件如下: 粒度 6~ 7 mm, 萃取温度 35 , 压力 25 MPa, 静态浸提时间 60 min, 循环时间 160 min, 分离温度 45 , 分离(É)工作压力 10~ 11 MPa 之间, 分离(°)工作压力与 CO₂ 气瓶压力平衡。

3) 运用多项式回归分析, 确定了萃取温度、压力与各提取物提取率之间的关系模型, 有助于优化萃取条件。

4) 若将大蒜超临界 CO₂ 提取工艺放大到工业化生产规模, 应根据大蒜精油或油树脂的用途, 生产设备及生产效益条件综合考虑, 确定工业化生产的优化条件。

[参 考 文 献]

[1] E S Carbonell Extraction of flavors with supercritical carbon dioxide [A] Cereal Foods World [C] November, 1991: 935~ 937.
[2] Elizabeth M Calvey, et al Off-line supercritical fluid extraction of thiosulfonates from garlic and onion [J] J Agric Food Chem, 1994, 42: 1335~ 1341.
[3] Everchon G Della Porta Supercritical CO₂ extraction and fractionation of lavender essential oil and waxes [J] J Agric Food Chem, 1995, 43: 1654~ 1658

- [4] 孙君社, 高孔荣 大蒜和洋葱风味及其萃取[J] 中国调味品, 1995, 10: 9~ 13
- [5] 张 骊等 超临界 CO₂ 用于蒜酶失活和大蒜脱臭的研究[J] 黑龙江商学院学报(自然科学版), 1996, 12(2): 9~ 11

Supercritical CO₂ Extraction of Essential Oil and Oleoresin from Garlic

Wang Xin¹, Li Yuanrui¹, Chen Qinghua², Liu Shucheng¹

(1. Department of Food Science, Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling 712100; 2. Shanghai Jinshan Food Industry School, Shanghai 201500)

Abstract: Extraction of the essential oil and oleoresin from garlic with supercritical carbon dioxide was studied. The effects of grind degrees, pressure, temperature and time on extraction efficiencies were investigated. The relationships between extraction efficiencies and temperature, pressure of the extractor were given, and the optimum extraction conditions were established.

Key words: supercritical CO₂; extraction; garlic